

**Dye mixtures useful for dyeing and printing polyester and cellulose acetate contain N-(3-(2-methoxyethoxy)-propyl-, N-3-methoxypropyl and N-3-ethoxypropyl-1,4-diamino-anthraquinone-2,3-dicarbimide**

**Patent number:** DE19848201

**Publication date:** 2000-04-27

**Inventor:** EPPEL GERHARD (DE); NAHR UWE (DE); BACH VOLKER (DE); GEISBERGER ANDREAS (DE); ZIMMERMANN NORBERT (DE); GRUND CLEMENS (JP)

**Applicant:** BASF AG (DE)

**Classification:**

- **International:** D06P3/40; D06P3/54; C09B67/22; C09B5/24; C09B67/38; D06P1/20

- **European:** C09B5/24B6B2A2; C09B67/00M1D; D06P1/20

**Application number:** DE19981048201 19981020

**Priority number(s):** DE19981048201 19981020

[Report a data error here](#)

**Abstract of DE19848201**

Dye mixtures contain, as essential components, three N-3-alkoxypropyl-1,4-diamino-anthraquinone-2,3-dicarbimide compounds, comprising the N-(3-(2-methoxyethoxy)-propyl compound (IA), N-3-methoxypropyl compound (IB) and N-3-ethoxypropyl compound (IC). Dye mixtures contain, as essential components, three N-3-alkoxypropyl-1,4-diamino-anthraquinone-2,3-dicarbimide compounds, comprising the N-(3-(2-methoxyethoxy)-propyl compound (IA), 3-methoxypropyl compound (IB) and 3-ethoxypropyl compound (IC) of formula (I): R = (IA) 2-methoxyethyl (-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, (IB) methyl (CH<sub>3</sub>), (IC) ethyl (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Independent claims are also included for: (a) the preparation of the dye mixtures; (b) dye formulations containing the mixtures and a dispersant based on arylsulfonic acid-formaldehyde condensation products and/or ligninsulfonate.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND  
  
DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 198 48 201 A 1

(51) Int. Cl. 7:  
C 09 B 67/22  
C 09 B 5/24  
C 09 B 67/38  
D 06 P 1/20  
// D06P 3/54,3/40

(21) Aktenzeichen: 198 48 201.9  
(22) Anmeldetag: 20. 10. 1998  
(43) Offenlegungstag: 27. 4. 2000

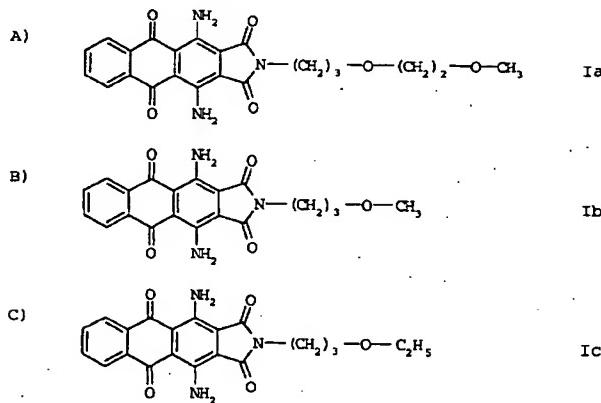
DE 198 48 201 A 1

(71) Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:  
Epple, Gerhard, Dr., 67273 Weisenheim, DE; Nahr,  
Uwe, Dr., 67125 Dannstadt-Schauernheim, DE;  
Bach, Volker, Dr., 67434 Neustadt, DE; Geisberger,  
Andreas, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;  
Zimmermann, Norbert, 67165 Waldsee, DE; Grund,  
Clemens, Dr., Omuta, Fukuoka, JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- (54) Farbstoffmischungen auf Anthrachinonimidbasis  
(57) Farbstoffmischungen, enthaltend



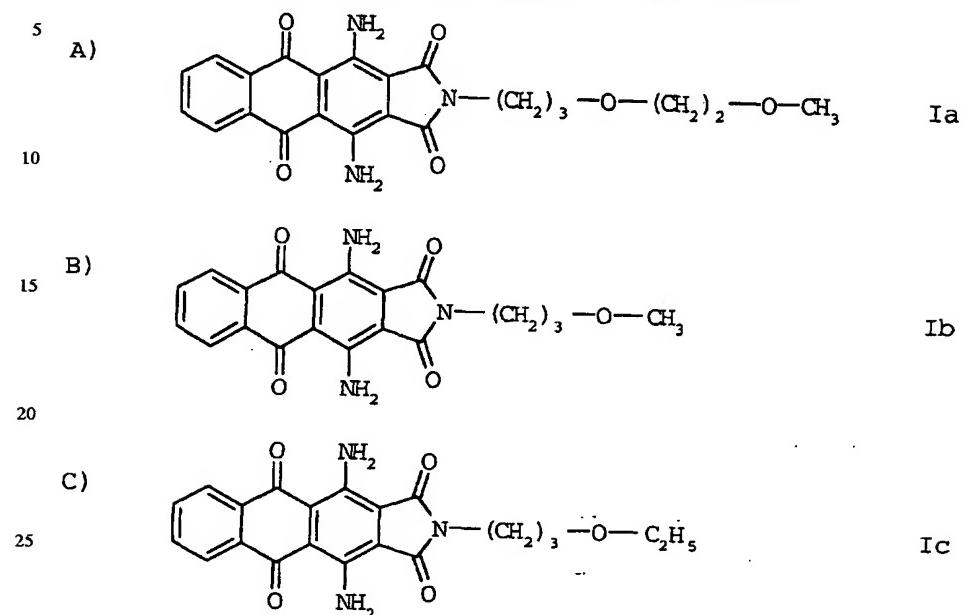
als wesentliche Komponenten,  
sowie Herstellung von Farbstoffmischungen und ihre Ver-  
wendung zum Färben oder Bedrucken von synthetischem  
Textilmaterial.

DE 198 48 201 A 1

# DE 198 48 201 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Farbstoffmischungen, enthaltend



- 20     als wesentliche Komponenten.
- 25     30     Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffmischungen sowie ihre Verwendung zum Färben oder Bedrucken von synthetischem Textilmaterial.  
Nicht zuletzt betrifft die Erfindung Farbstoffzubereitungen, enthaltend diese Farbstoffmischungen und ein Dispergiermittel auf der Basis von Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten und/oder Ligninsulfonaten als wesentliche Bestandteile.
- 30     35     Aminogruppen enthaltende Anthrachinone werden vielfach als Dispersionsfarbstoffe zum Färben von Synthesefasern, insbesondere von Polyesterfasern, eingesetzt.  
In der EP-A-119 465 werden für diesen Zweck Farbstoffmischkristallisate aus den 1,4-Diaminoanthrachinon-2,3-dicarbonsäureimiden Ia und Ib beschrieben. Diese Farbstoffmischungen zeigen jedoch bei der Anfärbung von Cellulose-2½-acetat Nachteile.
- 35     40     Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, diesem Mangel abzuhelfen und neue Farbstoffmischungen mit vor teilhaften Anwendungseigenschaften, insbesondere einer hohen Dispersionsstabilität, einer farbstarke Anfärbung von Cellulose-2½-acetat und einem guten Aufziehverhalten auf Polyester, bereitzustellen.  
Dergemäß wurden die eingangs definierten Farbstoffmischungen gefunden.
- 40     45     Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Farbstoffmischungen gefunden, welches dadurch gekennzeich net ist, daß man 1,4-Diaminoanthrachinon-2,3-dicarbonsäureimid (II) mit einem Gemisch von 3-(2-Methoxyethoxy)propylamin (IIIa), 3-Methoxypropylamin (IIIb) und 3-Ethoxypropylamin (IIIc) in Gegenwart von Wasser, einer Base und einem oberflächenaktiven Mittel in der Wärme unter Druck umsetzt.  
Weiterhin wurde die Verwendung dieser Farbstoffmischungen zum Färben oder Bedrucken von synthetischem Textil material gefunden.
- 45     50     Nicht zuletzt wurden Farbstoffzubereitungen gefunden, welche diese Farbstoffmischungen und ein Dispergiermittel auf der Basis von Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten und/oder Ligninsulfonaten als wesentliche Bestandteile enthalten.  
Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen 30 bis 50 Gew.-% des Farbstoffs Ia, 30 bis 50 Gew.-% des Farbstoffs Ib und 10 bis 30 Gew.-% des Farbstoffs Ic.
- 50     55     Ihre Herstellung kann vorteilhaft nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgen.  
Dabei setzt man am Imidstickstoff unsubstituiertes 1,4-Diaminoanthrachinon-2,3-dicarbonsäureimid II (im folgenden kurz "Imid II" genannt) mit einem Gemisch der Amine IIIa, IIIb und IIIc in Gegenwart von Wasser, einer Base und einem oberflächenaktiven Mittel in der Wärme unter Druck um.
- 55     60     Die Amine werden dabei in der Regel in den Mengen eingesetzt, die der gewünschten Zusammensetzung der Farbstoffmischung entspricht.  
Als Reaktionsmedium dient beim erfindungsgemäßen Verfahren Wasser.  
Die Menge Wasser ist an sich nicht kritisch, solange der Ansatz noch rührbar ist. Üblicherweise werden 1,3 bis 5 g, vor allem 1,5 bis 2,5 g, Wasser je g Imid II verwendet.  
Als Base eignen sich erfindungsgemäß vorzugsweise die Alkalimetallsalze schwacher anorganischer oder organischer Säuren oder Alkalimetallhydroxide, wobei die Kalium- und insbesondere die Natriumverbindungen besonders bevorzugt sind.  
Als Beispiele für bevorzugte Basen seien Natriumacetat und Kaliumacetat sowie vor allem Natriumcarbonat, Natri umhydrogencarbonat, Natriumphosphat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Natriumhydroxid und Kaliumhy-

# DE 198 48 201 A 1

dioxid genannt, wobei Natriumcarbonat besonders bevorzugt ist.

Üblicherweise kommen 0,2 bis 0,6 mol, insbesondere 0,3 bis 0,4 mol, Base je mol Imid II zum Einsatz.

Als oberflächenaktives Mittel sind nichtionische oberflächenaktive Mittel bevorzugt.

Im einzelnen seien beispielsweise genannt: Oligo- und Polyethylenlykole (mittlere Molekulargewichte insbesondere von 200 bis bevorzugt 400) und deren Mono- und Di- (in der Regel -C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-alkyl- oder -phenyl)ether; Oligo- und Poly-1,2- und 1,3-propylenglykole (mittlere Molekulargewichte insbesondere von 200 bis 400) und deren Mono- und Di- (in der Regel -C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>-alkyl- oder -phenyl)ether; gemischte Oligo- und Polymere von Ethylenlykol und Propylenglykol; Kronenether und Kryptanden; Umsetzungsprodukte von C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>--Alkylphenolen mit Ethylenoxid (EO) oder mit Propylenoxid (PO) und Ethylenoxid (insbesondere Nonyl- und Isononylphenol/EO-Addukte mit 5 bis 20 EO, vor allem 14 EO, pro mol Phenol); Umsetzungsprodukte von C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanediolen, -Alkanpolyolen und Fettsäkoholen mit EO oder PO/BO, deren Endgruppen verestert oder verethert sein können; Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl- und -C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-hydroxyalkylamide der Ölsäure.

5

Geeignete Mengen oberflächenaktives Mittel betragen im allgemeinen 1 bis 10 g, vorzugsweise 1 bis 5 g, je g Imid II. Die Reaktionstemperatur liegt in der Regel bei 90 bis 140°C, vor allem bei 100 bis 130°C.

Die Umsetzung wird zweckmäßigerweise im geschlossenen System unter dem sich einstellenden Eigendruck vorgenommen.

15

Die Reaktionszeit beträgt üblicherweise 3 bis 15 h.

Verfahrenstechnisch geht man beim erfindungsgemäßen Verfahren zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man legt Wasser in einem mit einer Rührvorrichtung versehenen druckdicht verschließbaren Reaktionskessel vor, trägt das Imid II ein und röhrt so lange, bis sich eine homogene Suspension gebildet hat (etwa 1 bis 2 h). Dann gibt man oberflächenaktives Mittel und Base zu, erhitzt zunächst auf eine Temperatur von etwa 60 bis 90°C und gibt die Amine IIIa bis IIIc zu. Nach druckdichtem Verschließen des Kessels erhitzt man langsam auf die gewünschte Reaktionstemperatur (in etwa 0,5 bis 2 h) und röhrt dann etwa 3 bis 15 h bei dieser Temperatur.

20

Zur Isolierung des Produkts kühlte man das Gemisch anschließend auf etwa 60 bis 80°C ab, verdünnt mit kaltem Wasser, filtriert warm ab (üblicherweise bei 30 bis 60°C) und wäscht mit Warmwasser neutral und trocknet gewünschtenfalls. Vorteilhaft verarbeitet man jedoch den feuchten Filterkuchen weiter.

25

Zur Überführung der erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen in eine für die Anwendung geeignete Form kann man die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Farbstoffmischungen direkt in Form des wasserfeuchten, in der Regel 40 bis 75 gew.-%igen Filterkuchens einsetzen und einer Mahlung in wässriger, ein Dispergiermittel enthaltender Suspension bei einem pH-Wert von etwa 3 bis 12, bevorzugt von etwa 7 bis 11, unterziehen, bis eine gute Feinverteilung erzielt ist.

30

Als Dispergiermittel eignen sich dabei bekannte Färbereihilfsmittel, z. B. solche auf Basis von Arylsulfonsäure (vorzugsweise Naphthalinsulfonsäure)-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, wie sie in der US-A-5 186 846, der DE-A-11 37 005 oder der EP-A-380 778 beschrieben sind, oder solche auf Basis von Ligninsulfonaten, wie sie z. B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5<sup>th</sup> Edition, Vol. A15, S. 311-312, bekannt sind. Es können auch Mischungen dieser Hilfsmittel eingesetzt werden.

35

Üblicherweise werden 20 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 70 Gew.-%, Dispergiermittel, bezogen auf die Endformulierung, verwendet.

40

Bei dieser Mahlung werden hochkonzentrierte (in der Regel 20 bis 60 gew.-%ige) Farbstoffzubereitungen erhalten, die direkt zum Färben eingesetzt oder in lagerstabile flüssige oder pulverförmige Farbstoffzubereitungen überführt werden können.

45

Flüssige Zubereitungen können vorteilhaft hergestellt werden, indem man die gemahlene konzentrierte Farbstoffzubereitung mit VE-Wasser unter Zusatz von Wasserrückhaltemitteln wie Dipropylenglykol oder Sorbit, eines üblichen Biocids und gegebenenfalls weiterem Dispergiermittel (günstige Gewichtsverhältnisse Farbstoff/Dispergiermittel liegen im Bereich von etwa 4 : 3) mischt und anschließend absiebt.

50

Zur Herstellung von pulverförmigen Zubereitungen geht man vorzugsweise wie folgt vor: Man stellt die gemahlene konzentrierte Farbstoffzubereitung durch Zugabe von weiterem Dispergiermittel auf ein Farbstoff/Dispergiermittel-Gewichtsverhältnis im Bereich von etwa 1 : 1 und durch Zugabe von weiterem Wasser auf einen Feststoffgehalt von etwa 35 bis 40 Gew.-% ein und trocknet dann z. B. in einem Zerstäubungstrockner bei einem pH-Wert von in der Regel 3 bis 12, bevorzugt von 7 bis 11. Das erhaltene Pulver schwächt man durch Zugabe von weiterem Dispergiermittel auf die gewünschte Endfarbstärke ab und entstaubt mit einem üblichen Entstaubungsmittel.

55

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen bzw. -zubereitungen eignen sich hervorragend zum Färben und Bedrucken von synthetischem Textilmaterial, insbesondere von solchem auf Basis von Polyester oder Acetat oder deren Mischgeweben, wobei sie vorteilhaft in Form der erfindungsgemäßen pulverförmigen oder flüssigen Zubereitungen eingesetzt werden können. Sie ergeben farbstarke Anfärbungen von Cellulose-2½-acetat und zeigen gutes Aufziehverhalten auf Polyester.

60

Bei dem Textilmaterial kann es sich z. B. um Garne, Zirne, Maschenware, Webware, Non-wovens aus Polyester, Mischgewebe von Polyestern mit Baumwolle oder Celluloseacetat, insbesondere Cellulose-2½-acetat, handeln.

65

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen bzw. -zubereitungen können in allen bekannten Färbeverfahren eingesetzt werden, wobei die Garnfärbung (Kreuzspulenfärbung), bei der keine Abfiltrationen zu beobachten sind, besonders hervorgehoben werden soll.

70

Es kann unter den üblichen Färbebedingungen (d. h. bei einer Temperatur von in der Regel 90 bis 140°C, vorzugsweise 120 bis 135°C, und einem pH-Wert von im allgemeinen 2 bis 7, insbesondere 3 bis 5) gearbeitet werden.

75

Das gefärbte Textilmaterial wird anschließend gewaschen, gewünschtenfalls einer an sich bekannten reduktiven Nachbehandlung (z. B. mit Natriumdithionit) bei 60 bis 80°C unterzogen und getrocknet.

80

Die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen bzw. -zubereitungen ergeben farbstarke egale Blaufärbungen und verfügen über eine grüne Abendfarbe. Außerdem weisen sie neben den bereits genannten ausgezeichneten Färbeeigenschaften hohe Dispersionsstabilität auf.

85

# DE 198 48 201 A 1

## Beispiele

### A) Herstellung von erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen

5

#### Beispiel 1

In einem 1 l-Edelstahlkessel wurden 390 g Wasser vorgelegt. Dann wurden 491 g feuchtes Imid II (Trockengehalt 41,4 Gew.-%; Wertgehalt 98,3 Gew.-%; ber. 100%) bei Raumtemperatur eingetragen. Das Gemisch wurde zur Bildung einer homogenen Suspension 2 h gerührt.

10 Nach Zugabe von 4,2 g eines Isononylphenol/Ethylenoxid-Addukts (14 mol EO/mol Phenol) und 25,4 g wasserfreiem Natriumcarbonat und Erhitzen auf 80°C wurden 8,4 g Ethoxypropylamin (IIIc), 36,2 g Methoxypropylamin (IIIf) und 43,2 g Methoxyethoxypropylamin (IIId) zugegeben.

Nach druckdichtem Verschließen des Kessels wurde das Reaktionsgemisch unter Röhren in 1 h auf 100°C erhitzt und 10 h bei dieser Temperatur gehalten, wobei sich ein Druck von 0,6 bar einstellte.

15 Nach Abkühlen auf 70°C und Öffnen des Kessels wurden 375 g kaltes Wasser zugegeben.

Das auf diese Weise ausgefallte Reaktionsprodukt wurde bei 60°C abfiltriert, mit warmem Wasser neutral gewaschen und bei 100°C getrocknet.

Es wurden 236 g Farbstoffmischung, bestehend aus

20 37 Gew.-% Farbstoff Ia

47 Gew.-% Farbstoff Ib und

12 Gew.-% Farbstoff Ic

erhalten.

25

#### Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurden 35,7 g Amin lila, 23,9 g IIIf und 27,6 g Amin IIIc eingesetzt. Es wurden 254 g Farbstoffmischung, bestehend aus

30 30,8 Gew.-% Farbstoff Ia

30,0 Gew.-% Farbstoff Ib und

37,2 Gew.-% Farbstoff Ic

35 erhalten.

#### Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen, jedoch wurde das Reaktionsgemisch nicht 10 h bei 100°C, sondern 5 h bei

40 120°C gerührt.

Es wurden 246 g Farbstoffmischung, bestehend aus

37,5 Gew.-% Farbstoff Ia

48,9 Gew.-% Farbstoff Ib und

45 12,2 Gew.-% Farbstoff Ic

erhalten.

### B) Herstellung von erfindungsgemäßen Farbstoffpräparationen

50

#### Beispiel 4

Eine Suspension aus 32 g einer analog Beispiel 1 hergestellten Farbstoffmischung als wasserfeuchter Filterkuchen (Feststoffgehalt 70 Gew.-%), 8 g eines Dispergiermittels auf Basis eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsproduktes, das zusätzlich noch Benzoesäure enthält und in der US-A-5 186 846 als Dispergiermittel 3 beschrieben ist, und 60 g Wasser wurde in einer Rührwerkskugelmühle bei einem pH-Wert von 8,5 vermahlen, bis eine gute Feinverteilung (Schleuderwert 2/3/25/70; nach Richter und Vescia, Melliand Textilber. 1965, Heft 6, Seite 621–625) erreicht war.

Der hochkonzentrierte Mahlansatz wurde dann durch Zugabe von weiterem Dispergiermittel auf ein Farbstoff/Dispergiermittel-Gewichtsverhältnis von 1 : 1 und durch Zugabe von weiterem Wasser auf einen Feststoffgehalt von 35 Gew.-% eingestellt und bei einem pH-Wert von 8,5 in einem Zerstäubungstrockner bei einer Gaseintrittstemperatur von 125°C und einer Austrittstemperatur von 60°C getrocknet.

Das erhaltene Pulver wurde mit weiterem Dispergiermittel auf Standardfarbstärke abgeschwächt und mit einem üblichen Entstaubungsmittel entstaubt.

65

#### Beispiel 5

Eine Suspension der in Beispiel 4 angegebenen Zusammensetzung wurde analog vermahlen und dann mit vollentsalz-

# DE 198 48 201 A 1

tem Wasser unter Zusatz von 10 g Sorbit, 1 g eines üblichen Biozids und weiterem Dispergiermittel (Einstellung eines Farbstoff/Dispergiermittel-Gewichtsverhältnisses von 4 : 3) auf Standardfarbstärke abgeschwächt und nach gründlichem Mischen abgesiebt.

## C) Färbung von Polyester gewebe mit erfundungsgemäßen Farbstoffzubereitungen

5

### Beispiel 6

Texturiertes Polyester gewebe wurde in einer Färbeflotte, die 1 Gew.-% der Farbstoffzubereitung aus Beispiel 4 bzw. 10 2 Gew.-% der Farbstoffzubereitung aus Beispiel 5 und jeweils 1 g/l eines üblichen Dispergiermittels enthielt, 45 min bei einem pH-Wert von 4,5 bei 130°C gefärbt. Das Flottenverhältnis betrug 1 : 15.

Das gefärbte und gespülte Textilgut wurde anschließend einer 15minütigen reduktiven Reinigung bei 70°C unterzogen, wobei eine wäßrige Flotte, die 4 ml/l Natronlauge 38°Bé, 3 g/l Natriumdithionit und 0,5 g/l eines üblichen Nachbehandlungsmittels auf Tensidbasis enthielt, eingesetzt wurde. 15

Das Polyester gewebe wurde danach gespült, mit verdünnter Essigsäure neutralisiert, nochmals gespült und getrocknet. 15

In beiden Fällen wurden farbstarke egale Blaufärbungen erhalten.

### Beispiel 7

20

Cellulose-2½-acetat gewebe wurde in einer Färbeflotte, die 2 Gew.-% der Farbstoffzubereitung aus Beispiel 4 bzw. 4 Gew.-% der Farbstoffzubereitung aus Beispiel 5 und jeweils 0,5 g/l eines üblichen Netzmittels/Schutzkolloids enthielt, 60 min bei einem pH-Wert von 6 bei 80°C gefärbt. Das Flottenverhältnis betrug 1 : 20.

Das gefärbte Cellulose-2½-acetat gewebe wurde anschließend gespült und getrocknet.

In beiden Fällen wurden farbstarke egale Blaufärbungen erhalten.

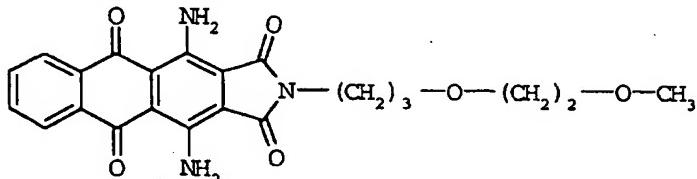
25

### Patentansprüche

#### 1. Farbstoffmischungen, enthaltend

30

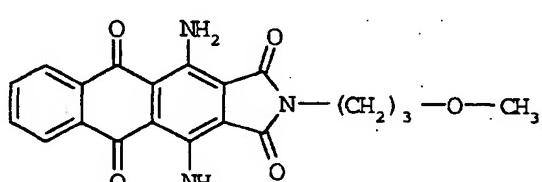
A)



Ia

35

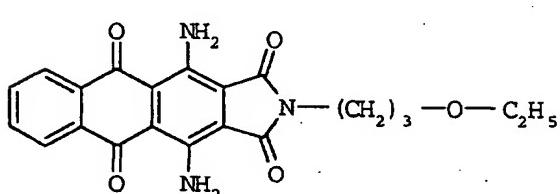
B)



Ib

40

C)



Ic

50

als wesentliche Komponenten.

#### 2. Farbstoffmischungen nach Anspruch 1, die

55

- A) 30 bis 50 Gew.-% des Farbstoffs Ia,
- B) 30 bis 50 Gew.-% des Farbstoffs Ib und
- C) 10 bis 30 Gew.-% des Farbstoffs Ic

60

enthalten.

3. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffmischungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,4-Diaminoanthracinon-2,3-dicarbonsäureimid (II) mit einem Gemisch von 3-(2-Methoxyethoxy)propylamin (IIIa), 3-Methoxypropylamin (IIIb) und 3-Ethoxypropylamin (IIIc) in Gegenwart von Wasser, einer Base und einem oberflächenaktiven Mittel in der Wärme unter Druck umsetzt.

65

4. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkalimetallsalze schwacher Säuren oder Alkalimetallhydroxide als Base einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man nichtionische oberflächenaktive Mittel ein-

# DE 198 48 201 A 1

setzt.

6. Verwendung von Farbstoffmischungen gemäß Anspruch 1 oder 2 zum Färben oder Bedrucken von synthetischem Textilmaterial.

5 7. Farbstoffzubereitungen, enthaltend Farbstoffmischungen gemäß Anspruch 1 oder 2 und ein Dispergiermittel auf der Basis von Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten und/oder Ligninsulfonaten als wesentliche Bestandteile.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65